

2 613 136

(18) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à utiliser que pour les
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national :

88 04025

(51) Int Cl⁴ : H 01 L 33/00; H 05 B 33/18; H 01 B 3/18.

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(12)

(22) Date de dépôt : 28 mars 1988.

(30) Priorité : JP. 27 mars 1987, n° Sho 62(1987)-71567, 25
septembre 1987, n° Sho 62(1987)-238655 et 29 dé-
cembre 1987, n° Sho 62(1987)-335866.

(71) Demandeur(s) : Société dite : INCUBATOR, Japan Inc.
et Société dite : MISAWA Co. Ltd. - JP.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 39 du 30 septembre 1988.

(72) Inventeur(s) : Hiroshi Kukimoto; Iwao Matsuishi; Ta-
kashi Yesuda.

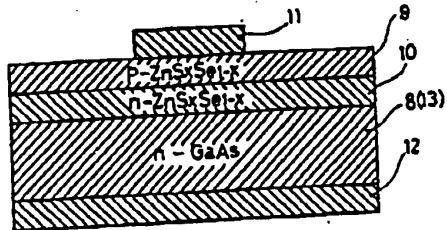
(60) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Cabinet André Lemonnier.

(54) Elément électroluminescent et son procédé de fabrication.

(67) Une diode à luminescence bleue présente une structure à
couches multiples, cristallisées sur un substrat cristallin semi-
conducteur, du zinc, comme élément du groupe II de la
classification périodique, du lithium, du sodium ou du potas-
sium, comme éléments du groupe VI, étant utilisés. Ces der-
nières éléments et leurs composés sont utilisés en tant qu'im-
puretés à introduire dans la structure lorsqu'elle est en cours
de cristallisation à partir d'une phase vapeur. Une diode à
luminescence bleue présente une paire d'électrodes ohmiques
et des couches semiconductrices de type n et des couches
semiconductrices de type p. Ces couches sont cristallisées à
partir d'une phase vapeur sur le substrat et prises en sandwich
entre les électrodes.



FR 2 613 136 - A1

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention - 75732 PARIS CEDEX 15

Elément éelectroluminescent et son procédé de fabrication.

La présente invention concerne les dispositifs à luminescence bleue, tels que des diodes à luminescence bleue (DELs) et les lasers à émission visible de courte longueur d'onde, et les technologies de fabrication de ces dispositifs.

5

De nos jours, des techniques de fabrication en série des diodes électroluminescentes qui émettent de la lumière visible, allant de la lumière rouge à la lumière verte, ont été établies, et des lasers qui émettent de la lumière visible, allant de la lumière rouge à la lumière jaune, sont en train de devenir d'usage pratique. Les unités d'affichage qui utilisent ces dispositifs sont également en train de prendre de l'importance. Par conséquent, vont en augmentant le besoin et la demande en diodes électroluminescentes

à luminescence bleue, lesquelles ne sont pas fabriquées pour l'instant à l'échelle de la production en série, et en lasers à luminescence bleue et verte, lesquels ne sont pas encore fabriqués du tout. La lumière bleue est la seule couleur qui n'ait pas été réalisée à ce jour dans la famille des diodes électroluminescentes, et elle est nécessaire pour fabriquer des unités d'affichage avec un jeu complet de couleurs.

La première condition que doivent nécessairement remplir les matériaux pour diodes électroluminescentes et lasers à luminescence verte et bleue est que l'énergie de la bande interdite soit supérieure à 2,8 eV. SiC (2,8 eV), GaN (3,4 eV) et ZnS_xSe_{1-x} (2,7 - 3,8 eV) remplissent cette condition. L'autre condition pour fabriquer des dispositifs électroluminescents de haute efficacité est qu'une technique doit être disponible pour fabriquer de bonnes jonctions p-n avec une couche électroluminescente de haute qualité sur des substrats de grand diamètre.

Cependant, il existe une barrière importante à la réalisation de tels dispositifs électroluminescents. Les problèmes qui se posent pour chacun des matériaux sont les suivants. SiC ne présente pas de substrats appropriés pour la croissance épitaxiale, bien qu'une jonction p-n puisse être fabriquée. Il ne peut pas être effectué de jonctions p-n avec une émission lumineuse de haute efficacité dans GaN, parce que l'on n'a pas réussi à fabriquer de couche de type n en dépit de grands efforts. En outre, pour ZnS_xSe_{1-x}, on ne peut faire croître un cristal de type p que par une technique de cristallisation en solution, et, de ce fait, il

n'a pas été développé de technique de fabrication en série pour faire cristalliser des couches p-n sur des substrats de grand diamètre avec une bonne reproductibilité.

5 Les composés semi-conducteurs des groupes II-VI, tels que ZnS_xSe_{1-x} ($0 < x < 1$), présentent une large bande interdite, et ils constituent des semi-conducteurs à transition directe qui se manifestent eux-mêmes comme étant des matériaux électroluminescents de haute efficacité. De plus, l'hétéroépitaxie des matériaux des groupes II-VI est possible sur des substrats de Si, Ge et/ou GaAs, 10 avec une bonne harmonisation des constantes de réseau par le choix de la valeur x de la composition d'alliage. Une telle croissance épitaxiale est obtenue, soit par une technique de condensation de vapeur de substances chimiques organo-métalliques (Metal Organic 15 Chemical Vapor Deposition - MOOVD), soit par une technique d'épitaxie par faisceau moléculaire (Molecular Beam Epitaxial - MBE). En outre, la conductivité de type n peut être contrôlée par le dosage, soit d'éléments du groupe IIIb, soit d'éléments du groupe VIIb de la Classification Périodique. Cependant, un inconvénient 20 important de ces matériaux est qu'on ne peut pas faire cristalliser des couches épitaxiales de type p par des techniques classiques. En raison de cela, il est impossible de fabriquer des diodes et des lasers semi-conducteurs à luminescence bleue, étant donné que, pour de tels dispositifs électroluminescents, on doit faire 25 re cristalliser successivement des couches à la fois de type n et de type p.

Ainsi, les présents inventeurs ont développé une nouvelle techni-

que d'épitaxie en phase vapeur pour faire cristalliser des couches de type p de $ZnS_{1-x}Se_x$ présentant une faible résistivité, par dopage d'éléments du groupe Ia de la Classification Périodique, tels que le lithium (Li), le sodium (Na) et le potassium (K), à la condition que le rapport de flux des éléments du groupe VIb aux éléments du groupe IIb se situe dans la plage de 1 à 100.

Afin de résoudre les problèmes mentionnés ci-dessus, la présente invention porte, de façon spécifique, sur des structures à couches multiples, qui consistent en couches semiconductrices II-VI de type n, ayant une conductivité qui se situe dans la plage de 10^{-8} à 10^4 Ohm-cm, et en couches semiconductrices II-VI de type p, ayant une conductivité qui se situe dans la plage de 10^{-3} à 10^3 Ohm-cm, toutes ces couches étant cristallisées par épitaxie en phase vapeur sur des substrats semiconducteurs, en changeant de façon sélective la valeur x de la composition, avec harmonisation des constantes de réseau.

La présente invention porte également sur les procédés de fabrication de ces structures, suivant lesquels des gaz organo-métalliques pour les éléments du groupe II et des hydrures gazeux pour les éléments du groupe VI sont utilisés pour faire cristalliser en continu les couches semiconductrices II-VI à la fois du type n et du type p sur des substrats conducteurs harmonisés en ce qui concerne les constantes de réseau, à la condition que l'on fasse varier le rapport de flux des éléments du groupe II aux éléments du groupe VI de 2×10^{-3} à 10.

En résumé, comme cela a été mentionné ci-dessus, la présente invention repose sur le fait que :

- (1) l'on peut faire cristalliser en continu des structures de couches semi-conductrices II-VI multiples, qui consistent en couches conductrices du type n et du type p, en utilisant une technique d'épitaxie en phase vapeur, sur des substrats semi-conducteurs;
- 5 (2) pendant la croissance épitaxiale, des éléments du groupe Ia, tels que Li, Na et K et leurs composés, sont introduits pour fabriquer des couches conductrices de ZnS_xSe_{1-x} de type p de faible résistivité, par exemple, en choisissant Zn en tant qu'élément du groupe IIb, et Se et S en tant qu'éléments du VI, pour former un cristal-hôte, ZnS_xSe_{1-x} , sur des substrats semi-conducteurs tels que Si, GaAs ou GaP, et
- 10 (3) par cristallisation alternée de couches du type p et de couches du type n, des dispositifs à luminescence bleue à jonction p-n, sont fabriqués, de façon uniforme et avec une bonne reproductibilité, sur lesdits substrats semi-conducteurs de grand diamètre, pour lesquels des techniques de fabrication en série ont déjà été établies; et
- 15 (4) la présente invention conduit ainsi à une technique de fabrication en série, avec un rendement élevé, de dispositifs à luminescence bleue, avec lesquels des dispositifs d'affichage, à l'état solide, avec les couleurs au complet, utilisant des dispositifs à luminescence rouge, verte et bleue, sont susceptibles d'être fabriqués à une grande échelle.

Avec la présente invention, étant donné que les éléments du groupe

pe Vb de la Classification Périodique sont dopés simultanément aux éléments du groupe Ia, les lacunes en atomes-hôtes VI, qui sont produites par l'occupation des dopants Ia, sont compensées par les éléments Vb dopés; ce qui réduit les défauts ponctuels et améliore la qualité du cristal.

Avec ce co-dopage d'éléments Ia et Vb, les éléments Ia, qui sont mobiles dans les conditions normales, peuvent former une liaison avec les éléments Vb placés dans la position voisine dans un réseau cristallin et, de ce fait, ils peuvent être stabilisés. Par conséquent, la mobilité des éléments Ia est supprimée, et, de ce fait, on s'attend à des caractéristiques stables et à une longue durée de vie pour les dispositifs électroluminescents fabriqués par la technique conforme à la présente invention.

La présente invention sera décrite plus en détail ci-après, avec référence au dessin annexé, sur lequel:

La figure 1 illustre un exemple des modes de réalisation de la présente invention, obtenu par un appareillage MOVPE (Metal Organic Vapor Phase Epitaxial Technique), pour fabriquer des dispositifs électroluminescents conformes à l'invention; la figure 2 illustre un deuxième mode de réalisation de la présente invention, par un appareillage MBE (Molecular Beam Epitaxial Technique); et la figure 3 représente une vue en coupe transversale d'un mode de réalisation de la structure des dispositifs électroluminescents.

La figure 1 illustre un exemple de modes de réalisation de l'invention, à savoir un appareillage MOVPE de fabrication de dispositifs électroluminescents, tels que des diodes électroluminescentes à luminescence bleue, et des lasers à émission visible (dans le bleu et le vert). Le chiffre de référence 1 désigne un récipient en un des éléments IIb, par exemple Zn, qui est une source d'un atome-hôte dans un semi-conducteur III-VI, les chiffres de référence 2 et 3 désignent des récipients en un des éléments VIb, tels que Se et S, qui sont des sources d'éléments VI dans le cristal-hôte. Le chiffre de référence 4 désigne un récipient d'impuretés, telles que Li, Na ou K ou leurs composés. Tous les atomes-hôtes et toutes les impuretés sont alimentés de façon sélective, à partir de ces récipients, au tube réacteur 5 qui est réalisé en silice. Un dispositif de chauffage à haute fréquence 6 chauffe un susciteur en graphite 7, introduit dans le réacteur 5, et la température du substrat semi-conducteur 8, par exemple, une pastille de GaAs, qui est placé sur le susciteur 7, est élevée. La structure à couches multiples, qui consiste, par exemple, en une couche 9 semi-conductrice III-VI de type p sur une couche 10 semi-conductrice II-VI de type n, cristallisées sur un substrat 8 semi-conducteur III-V de type n, comme représenté sur la figure 3, peut alors être formée par une croissance épitaxiale continue en phase vapeur. Les chiffres de référence 11 et 12 de la figure 3 désignent des électrodes par contact ohmique.

25

La figure 2 illustre un autre exemple des moyens de réalisation de l'invention, à savoir un appareillage MBE qui est utilisé pour la

fabrication de la structure conforme à la présente invention. Sur cette figure, le chiffre de référence 16 désigne un creuset chauffé par une résistance chauffante, et le chiffre de référence 17, une enveloppe de protection refroidie par de l'azote liquide. Un suscitateur en molybdène 14 est placé au centre de l'enveloppe de protection 17 refroidie par l'azote liquide, et un substrat semi-conducteur 13 est placé sur le suscitateur 14. La structure représentée sur la figure 3 est formée par la croissance épitaxiale continue d'une couche semiconductrice II-VI de type n, telle qu'une couche 10 de ZnSe de type n, et une couche semiconductrice II-VI 10 couche 10 de ZnSe de type n, et une couche semiconductrice II-VI de type p, telle qu'une couche 9 de ZnSe de type p sur un substrat 8 de GaAs.

Sur cette figure 3, le chiffre de référence 8 désigne un substrat 15 de GaAs, et une couche cristalline unique semiconductrice de type n, telle qu'une couche 10 de ZnS_xSe_{1-x} ($x = 0,08$), ou de ZnSe, est cristallisée sur ledit substrat 8. Le chiffre de référence 9 désigne ZnS_xSe_{1-x} ou ZnSe de type p. Pour former ledit ZnS_xSe_{1-x} de type p, des éléments Ia, tels que Li, et des éléments Vb, tels que N, sont dopés simultanément. Une jonction p-n est formée entre ladite couche 9 de type p et ladite couche 10 de type n. Le chiffre de référence 12 désigne un contact ohmique pour le matériau de type n, et le chiffre de référence 11, un contact ohmique pour le matériau de type p.

25

Dans la structure de diode électroluminescente représentée sur cette figure, étant donné que des éléments Vb, tels que N, sont dopés en même temps que des éléments Ia, les défauts de réseau peu-

vent être réduits par comparaison avec le cas où seulement un élément Ia est dopé, en tant qu'accepteur, pour réaliser une conductivité de type p. Jusqu'ici, il était dit que les lacunes de Se sont produites par des éléments Ia, tels que Li, qui forment une liaison avec les éléments II, tels que Zn, dans un réseau.

Contrairement au fait ci-dessus, le co-dopage d'éléments Vb, tels que N, avec des éléments Ia, pendant l'épitaxie en phase vapeur, supprime la production des défauts ponctuels, étant donné que les lacunes de Se sont remplacées par des éléments V dopés, tels que N. Ainsi, on peut faire croître un film de cristal de type p épitaxialement en phase vapeur avec une très faible concentration en défauts ponctuels, même en cas de concentration élevée en impuretés.

15 Avec ce co-dopage de Li et de N, Li qui est mobile dans les conditions normales, peut former une liaison avec N à la position voisine dans un réseau cristallin et, de ce fait, il devient immobile. Par conséquent, le mouvement de Li est supprimé, et on s'attend à des caractéristiques stables et à une longue durée de vie des diodes positifs électroluminescents. La couche épitaxiale 8 de type n et 20 la couche épitaxiale 10 de type p peuvent être formées par une croissance épitaxiale continue, soit à l'aide de l'appareillage MOVPE, soit à l'aide de l'appareillage MBE.

25 La présente invention n'est pas limitée aux cas mentionnés ci-dessus, mais elle s'étend également à d'autres cas, par exemple, dans la couche 9 de $ZnS_{x}Se_{1-x}$ de type p, Na et K peuvent remplacer Li, en tant qu'accepteur, et du phosphore (P) et de l'arsenic (As) peu-

vent être utilisés à la place de N.

En outre, sur la figure 3, le substrat 8 est du GaAs de type n, mais du GaAs de type p peut être utilisé aussi. Dans ce cas, une couche de type p est d'abord cristallisée sur le substrat de type p, puis une couche de type n est cristallisée sur la précédente, pour former des dispositifs à luminescence bleue qui possèdent des caractéristiques analogues à celles du dispositif représenté sur la figure.

10

Dans les exemples de modes de réalisation décrits ici, la valeur de x de la composition d'alliage de ZnS_xSe_{1-x} est choisie pour être de 0,08, afin d'harmoniser les constantes de réseau; alors, la lumière émise est une lumière bleue et le rendement quantique 15 est augmenté d'un facteur 2. Cependant, on peut faire varier la valeur de x de la composition en fonction de la couleur désirée, au- trement dit de la longueur d'onde de la lumière, et le substrat le plus approprié peut être choisi de telle sorte que les constantes de réseau s'harmonisent entre elles. Dans ce cas, x doit être tel 20 que $0 < x < 1$.

EXEMPLE 1

Du zinc-diéthyle (DEtZn), du sélénium de diéthyle (DEtSe) et du 25 nitrure de lithium (Li_3N), ont été utilisés comme matériaux sourcels pour la cristallisation d'une couche de ZnSe de type p. Ces matériaux en phase vapeur ont été transportés dans une chambre de réacteur 5, telle que celle représentée sur la figure 1, avec un

véhicule gazeux constitué par de l'hydrogène. A des débit de 1×10^{-8} mole/mn pour DEtZn, de 2×10^{-4} mole/mn pour DEtSe, et de 3×10^{-9} mole/mn pour Li₂N, on a fait cristalliser épitaxialement une couche de ZnSe de type p, d'une épaisseur de 1μm, avec une concentration en véhicule de $8,8 \times 10^{17}$ cm⁻³ et une résistivité de 0,19 Ωcm, sur un substrat 8 de GaAs, monté sur un suscitateur en graphite 7, chauffé à 450°C.

EXEMPLE 2

10 Du zino-diéthyle (DEt₂Zn), du sélénium de diéthyle (DEtSe), du sulfure de diéthyle (DEtS) et du nitride de lithium (Li₂N), ont été utilisés comme matériaux sources pour la cristallisation d'une couche de Zn_xSe_{1-x} ($x \approx 0,08$) de type p. La cristallisation a été effectuée dans le même système que celui utilisé à l'Exemple 1. A des débits de 1×10^{-8} mole/mn pour DEtZn, de 2×10^{-4} mole/mn pour DEtSe, de 6×10^{-9} mole/mn pour DEtS et de 3×10^{-9} mole/mn pour Li₂N, on a fait cristalliser une couche de Zn_xSe_{1-x} ($x \approx 0,08$) de type p, d'une épaisseur de 1μm, avec une concentration en véhicule de $5,8 \times 10^{16}$ cm⁻³, résistivité de 0,5 Ωcm, sur un substrat de GaAs, à 450°C.

EXEMPLE 3

25 On a fait cristalliser une couche de Zn_xSe_{1-x} ($x \approx 0,08$) de type p, présentant une concentration en véhicule de $4,5 \times 10^{16}$ cm⁻³ et une résistivité de 0,8 Ωcm, sur un substrat de GaAs, à 300°C, par épitaxie par faisceau moléculaire. La configuration des matériaux

sources, Zn, S, Se et Li₂N dans la chambre de cristallisation, est représentée schématiquement sur la figure 2. Les températures des sources de Zn, S, Se et Li₂N ont été maintenues respectivement à 300°C, 310°C, 200°C et 470°C, pendant la cristallisation.

5

EXEMPLE 4

Une diode à luminescence bleue, présentant un pic d'émission à 467nm et un rendement quantique externe de 0,8%, a été fabriquée par condensation de vapeur de substances chimiques organo-métalliques. La diode consistait en une couche de ZnSe de type n, ayant une concentration en véhicule de 5×10^{11} cm⁻³, et une couche de ZnSe de type p; ayant une concentration en véhicule de 1×10^{11} cm⁻³. On a fait cristalliser les couches de type n et de type p de façon séquentielle sur un substrat de GaAs de type p. Du zinc-diméthyle (DMétZn) et du sélénium de diéthyle (DEtSe) ont été utilisés en tant que matériaux sources.

De l'aluminium-triméthyle (TEtAl) et du Li₂N ont été utilisés en tant que sources de dopants respectivement de type n et de type p.

Des débits typiques de DMétZn, DEtSe, TEtAl et Li₂N étaient respectivement de 1×10^{-8} mole/mn, 2×10^{-4} mole/mn, 1×10^{-6} mole/mn et 3×10^{-8} mole/mn. La température de cristallisation était de 450°C.

EXEMPLE 5

2613136

Une diode au ZnSe à luminescence bleue, ayant la même structure que celle décrite à l'Exemple 4, a été également fabriquée par épitaxie par faisceau moléculaire à 300°C, avec utilisation de matériaux sources consistant en Zn, Se, Al (dopant de type n) et Li:N₅ (dopant de type p). Le rendement quantique externe était de 0,2%. La longueur d'onde du pic de la bande d'émission était située à 467 nm.

Revendications

1. Diode électroluminescente, comprenant un cristal substrat semi-conducteur, et une couche semiconductrice d'un composé II-VI, présentant une conduction de type (p), de faible résistivité, ladite couche étant déposée à partir d'une phase vapeur sur ledit cristal substrat.
2. Procédé de fabrication de la diode électroluminescente telle que définie à la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes consistant à cristalliser en phase vapeur des couches semiconductrices de composés II-VI, présentant une conduction de type (p), de faible résistivité, sur un substrat semi-conducteur, et à introduire des impuretés d'éléments du groupe Ia et leurs composés, à l'étape de cristallisation, sous la condition que le rapport du flux de l'élément du groupe IIb à l'élément du groupe VIb se situe dans la plage de 1 à 100, pour la réalisation d'un corps de base desdites couches de cristal semi-conducteur du composé II-VI.
3. Procédé de fabrication de la diode électroluminescence selon la revendication 2, caractérisé par le fait qu'on utilise du zinc (Zn), comme élément du groupe IIb, et du sélénium (Se) et du soufre (S), comme éléments du groupe VI, pour réaliser le corps de base, et qu'on introduit du lithium (Li), du sodium (Na) ou du potassium (K), comme éléments du groupe Ia, et leurs composés, en tant qu'impuretés.

4. Diode à luminescence bleue, dotée d'une structure multi-couche, consistant en un cristal substrat semiconducteur, des couches semiconductrices de composés II-VI du type (n), présentant une résistivité spécifique de 10^{-2} à 10^3 Ω cm, et des couches semi-conductrices de composés II-VI du type (p), présentant une résistivité spécifique de 10^{-2} à 10^3 Ω cm, dans laquelle toutes les couches présentent différentes compositions d'alliage, déterminées de façon sélective pour harmoniser les constantes de réseau entre elles et qu'on les fait cristalliser en phase vapeur sur ledit cristal substrat semiconducteur.

5. Diode à luminescence bleue selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le cristal substrat est un cristal de GaAs du type (n), la première couche des semi-conducteurs de composés II-VI est une couche de ZnSe de type (n), et la deuxième couche de semi-conducteurs de composés II-VI est une couche de ZnSe de type (p), lesdites couches étant cristallisées à partir d'une phase vapeur sur ledit cristal substrat.

20 6. Diode à luminescence bleue selon la revendication 4, caractérisée par le fait que ledit cristal substrat est un cristal de GaAs de type (p), la première couche des semi-conducteurs de composés II-VI est une couche de ZnSe de type (p), et la deuxième couche des semi-conducteurs de composés II-VI est une couche de ZnSe de type (n), lesdites couches étant cristallisées à partir d'une phase vapeur sur ledit cristal substrat.

7. Procédé de fabrication d'une diode à luminescence bleue, consis-

tant à faire cristalliser en continu des couches semiconductrices de composés II-VI de conduction de type (n) et des couches semiconductrices de composés II-VI de conduction de type (p) de faible résistivité, à partir d'une phase vapeur, sur un cristal substrat semi-conducteur, présentant la même constante de réseau, dans lequel on contrôle le rapport du flux de l'élément du Groupe II à l'élément du Groupe VI, pour qu'il se situe dans la plage de 2×10^{-2} à 10, à l'aide d'un gaz organométallique pour le groupe II et d'un hydrure gazeux pour le groupe VI.

10

8. Procédé de fabrication d'une diode à luminescence bleue selon la revendication 7, comprenant, en outre, une étape d'introduction d'impuretés d'éléments du groupe Ia, et leurs composés, pendant la cristallisation en phase vapeur.

15

9. Diode électroluminescente selon l'une des revendications 1, 4, 5 et 6, caractérisée par le fait que la couche semiconductrice du composé II-VI contient des accepteurs d'éléments du groupe Ia et d'éléments du groupe Vb.

2613136

1/2

Fig. 1

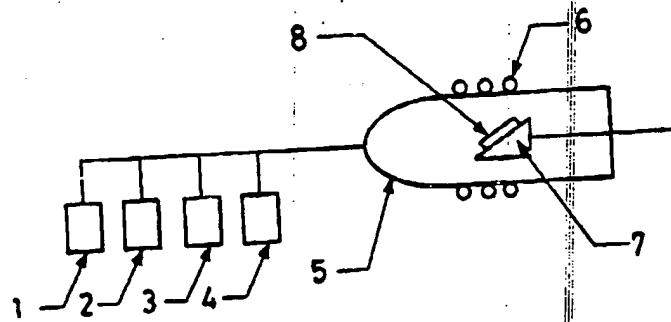
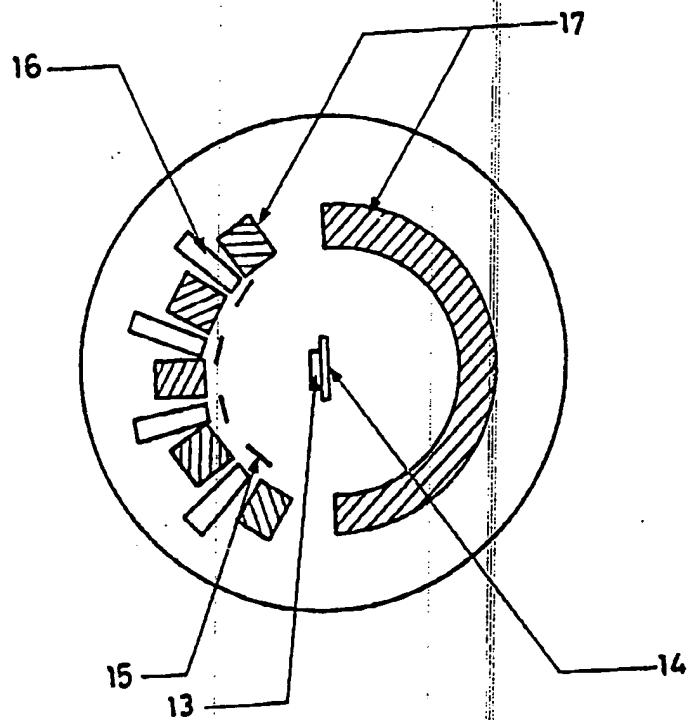


Fig. 2



2613136

2/2

Fig. 3

